

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

RECEIVED
JUN 23 2003
TC 1700

Concise Explanation of documents

JP-A-1-135842

lines 5 to 16, in lower left column, on page 1 (-329-)

2. Claims

- (1) A polymer membrane retaining a semiconductor powder.
- (2) The semiconductor-immobilized membrane according to claim 1, wherein the semiconductor is an oxide or sulfide semiconductor such as titanium dioxide, strontium titanate, cadmium sulfide, tungsten oxide, and the like.
- (3) The semiconductor-immobilized membrane according to claim 1, wherein the polymer membrane is a polysulfone, cellulose acetate, or a poly(vinyl alcohol).
- (4) The semiconductor-immobilized membrane according to claim 1, wherein the polymer membrane is porosity in order to increase a contact between a catalyst and a solution.

lines 1 to 7, in lower right column, on page 1 (-329-)

[Prior Art]

Originally, a semiconductor catalyst was developed for the purpose of producing hydrogen by decomposing water. However, after that, a variety of application was tried. For example, organic synthesis such as oxidation of organic compounds or hydrogenation of unsaturated compounds, or wastewater treatment such as decomposition of slightly decomposable organic compounds in wastewater,

and removal of metal ions, were practiced.

lines 11 to 17, in upper right column, on page 2 (-330-)

As a polymer to be used for the porous membrane of the present invention, a polysulfone, a poly(vinyl alcohol), cellulose acetate, and the like are preferable. These are dissolved in a proper solvent, then poly(vinyl pyrrolidone) is added to the solvent, and mixed.

Further, a powder of a semiconductor is mixed with the obtained solution to obtain a membrane production solution. After the membrane production solution is cast, the solution is gelled by a proper method, is washed with water, and is dried.

from line 17 in lower left, to line 11 in lower right, in page 2 (-330-)

Example 1

20 g of a polysulfone (PS), 10 g of poly(vinyl pyrrolidone) (PVP), and 70 ml of N-methylpyrrolidone (NMP) were added to Erlenmeyer flask equipped with a plug the polymers were dissolved completely, then a fine powder of titanium dioxide (TiO_2) in amount equivalent to 50% of PS was added thereto, and was sufficiently stirred to obtain a uniformed membrane production solution. The membrane production solution was poured in a hopper, having a slit of 150 μm , which is installed on a glass plate, then the membrane production solution was cast in the thickness of

about 150 μm on the glass plate at 3 cm/sec. The obtained cast film was immediately immersed in a tank, wherein cold water was poured, to gelate. The film taken out the tank was immersed for about 20 hours in flowing water to wash out the remaining solvent.

The above-described steps provided a porous film with which the TiO_2 powder is intermingled.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-135842

(43)Date of publication of application : 29.05.1989

(51)Int.Cl.

C08J 9/28
B01J 31/06
B01J 35/02
C08J 5/18
C08K 3/00
C08K 3/00
C08K 3/22
C08K 3/22
C08K 3/30
C08K 3/30
C08L 1/12
C08L 81/06
C08L101/00

RECEIVED
JUN 23 2003
TC 1700

(21)Application number : 62-294907

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 21.11.1987

(72)Inventor : HISANAGA TERUAKI
HARADA KENJI
TANAKA KEIICHI
MASUDA HITOSHI

(54) PHOTOCATALYST-IMMOBILIZED MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photocatalyst-immobilized membrane having photocatalytic function and usable in a fluid system, by immobilizing semiconductor powder to a porous polymer membrane.

CONSTITUTION: Powder of a semiconductor (e.g., oxide, etc., such as titanium dioxide or cadmium sulfide) is immobilized to a porous polymer membrane (e.g., polysulfone, cellulose acetate or polyvinyl alcohol) to obtain the objective membrane. The ratio of the semiconductor to the polymer in the membrane is preferably 30W200wt%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-135842

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)5月29日

C 08 J 9/28
B 01 J 31/06
35/02

1 0 1

8517-4F
Z-8017-4G
J-8017-4G※

審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 光触媒固定膜

⑰ 特 願 昭62-294907

⑱ 出 願 昭62(1987)11月21日

⑲ 発 明 者 久 永 輝 明 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内
⑲ 発 明 者 原 田 賢 二 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内
⑲ 発 明 者 田 中 啓 一 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内
⑲ 発 明 者 増 田 等 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

⑳ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉑ 指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

最終頁に続く

明 細 書

【従来技術】

1. 発明の名称

光触媒固定膜

2. 特許請求の範囲

- (1) 半導体粉末を保持した高分子膜。
- (2) 半導体が二酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化カドミウム、酸化タングステン等の酸化物及び酸化物半導体である特許請求の範囲第1項記載の半導体固定膜。
- (3) 高分子膜がポリサルフォン、酢酸セルローズ、ポリビニルアルコールである特許請求の範囲第1項記載の半導体固定膜。
- (4) 高分子膜を多孔性として、触媒と溶液の接触を大きくした特許請求の範囲第1項記載の半導体固定膜。

3. 発明の詳細な説明

【技術分野】

本発明は、半導体粉末を多孔性高分子膜に固定した光触媒機能を有するものである。

半導体触媒は当初、水を分解して水素を製造する目的で開発されたが、その後、各種の応用が試みられている。例えば、有機化合物の酸化や不飽和化合物の水素化等の有機合成、また廃水中の難分解性有機化合物の分解、金属イオンの除去等の廃水処理が行なわれている。

現在、このような利用では、半導体は粉末状で用いられている。触媒を粉末状で用いることの特徵は、表面積が大きく、従って単位重量当たりの触媒効果が大きくなることである。しかし粉末状では、反応が終了した後に、何らかの方法で半導体を除いて、反応生成物あるいは反応残留物を分離する必要がある。

このため、連続的に反応を行なうことが難しく、このことが半導体触媒の実用化を妨げる大きな要因となっている。

【目的】

本発明は、上記従来技術の欠点を克服し、半導体触媒を流動系の中で用いることを可能とする技

術を提供することを目的とする。

[構成]

本発明によれば、光触媒機能を有する半導体固定膜が提供される。

本発明の半導体固定膜は、アルコールやバイオマス等の存在下で水を分解して、水素を製造することができる。また腐水中の有機ハロゲン化合物や有機リン化合物、重金属等の各種有害物質の除去に用いることができる。さらにベンゼンからフェノールの合成やグルコースとアンモニアからのアミノ酸の合成、不飽和結合の水素化等の有機合成に用いることができる。

本発明にはほとんどすべての半導体を用いることができ、前記応用目的によって、適宜に選択される。例えば、水分解や不飽和化合物の水素化の目的には、二酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化カドミウム等が用いられる。特にこの目的には、これらの半導体に金属を担持して用いることが必要である。この場合、担持する金属としては、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、

イリジウム、銅等があげられ、特に、白金やパラジウムの使用が好ましい。貴金属の半導体への担持は文献記載の光化学的方法(B. Kreutler, A. J. Bard, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4317 (1978))、あるいは化学的還元法によって行なうことができる。また公害物質の分解の目的には、二酸化チタン、酸化タングステン、酸化亜鉛等が好んで用いられる。さらに有機合成における酸化反応の目的には、酸化モリブデン、酸化亜鉛等が用いられる。

本発明の多孔性膜に用いる高分子としてはポリサルフォン、ポリビニルアルコール、酢酸セルロース等が好ましく、これらを適当な溶剤に溶解した後、ポリビニルピロリドンを加え混合する。

さらにこれに半導体の粉末を混合して製膜液を調製する。この製膜液をキャストした後に、適当な方法でゲル化し、水洗いして、乾燥する。ゲル化の方法は、水に不溶性の高分子では冷水に浸漬してゲル化させるが、ポリビニルアルコールのような水溶性高分子ではガラス板状に膜を形成した

後、乾燥、加熱処理したものを、酸性のホルマリン液にに入れて架橋して製膜したり、酸性のホルマリン液の塩酸液の浸漬してゲル化することができる。

膜中の半導体と高分子の割合は、これによって触媒効率や膜の強さが決定されるので重要であり、好ましい割合は3.0~200重量パーセントである。

[効果]

本発明の光触媒固定膜は、前記したような各種の光反応の触媒として使用され、特に流動系に組み込むことにより、連続的反応に用いることができる。

[実施例]

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例1

ポリサルフォン(PS)20g、ポリビニルピロリドン(PVP)10g、N-メチルピロリドン(NMP)70mlを共栓付三角フラスコにい

れて、ポリマーを完全に溶解した後、二酸化チタン(TiO_2)の微粉末をPSの50%相当量入れて十分攪拌し、均一な製膜液を調製した。ガラス板上に設置した150 μ スリットのあるホッパーにこの製膜液をいれ、ガラス板送り速度3cm/secでガラス板上に約150 μ の厚さで製膜液をキャストした。これを直ちに、冷水をいれた槽に浸漬しゲル化した。槽から取り出した膜は流水中に約20時間浸漬し、残りの溶剤を洗い流した。

以上の操作により、 TiO_2 粉末の混入した多孔性の膜が得られた。

実施例2

ポリビニルアルコール(PVA)10g、水90mlを共栓付三角フラスコにに入れて、加熱し、PVAを完全に溶解した後、 TiO_2 の微粉末とPVP10gを加えて攪拌し、均一な製膜液を調製した。この液を実施例1と同じようにガラス板上にキャストした。これを10%ホルマリン濃度飽和硫酸ソーダの硫酸酸性溶液にに入れてゲル化した。2時間放置した後、膜を流水に浸漬し、残り

特開平 1-135842 (3)

の溶剤を洗い流して、 TiO_2 粉末の混入した膜を作った。

実施例 3

実施例 1 で調製した半導体固定膜を、30 ml 容のバイレックスガラス製のバイアルビンにいれ、これに 6.6 ppm のトリクロロエチレンを含む水溶液 23 ml を加え、ゴム栓をして、アルミニウムキャップで固定した、これを軽く撹拌しながら、500 W の超高压水銀灯でバイレックス製窓付きの水フィルターを通して照射した。30 分照射後に、残留トリクロロエチレンをヘッドスペース法によりガスクロマトグラフで分析した結果、トリクロロエチレンは最初の 30% に減少していた。

実施例 4

TiO_2 の代わりに 1% の白金を担持した TiO_2 を用いた以外は実施例 1 と同様にして調製した半導体固定膜を、実施例 3 と同様のバイアルビンにいれ、これに水とエチルアルコールの 1:1 溶液の 23 ml を加え、この溶液に窒素を送入し

て溶存空気を除いた後に、ゴム栓をし、1 時間光照射した。ガスクロマトグラフで分析した結果、

4 ml の水素が得られた。

実施例 5

実施例 2 で調製した半導体固定ポリビニルアルコール膜について、実施例 3 と同様にして、1 時間光照射した。トリクロロエチレンは最初の 50% に減少していた。

指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

吉留 浩



第 1 頁の続き

⑨Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号
C 08 J 5/18		8720-4F
C 08 K 3/00	CAM	
	KAA	6845-4J
3/22	CAM	
	KAE	6845-4J
3/30	CAM	
	KAG	6845-4J
C 08 L 1/12	LAH	6845-4J
81/06	LRF	8016-4J
101/00		